

jp61200806/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO COPYRIGHT 2000 JPO

ACCESSION NUMBER: 1986-200806 JAPIO

TITLE: POLYETHER SULFONE POROUS HOLLOW YARN MEMBRANE AND ITS PRODUCTION

INVENTOR: HASEGAWA RYOZO; MURAKAMI EIICHI

PATENT ASSIGNEE(S): TEIJIN LTD, JP (CO 000300)

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
-----				
***JP 61200806***		A19860905	Showa	(4) B01D013-00

JP

APPLICATION INFORMATION

ST19N FORMAT: JP1985-38682 19850301

ORIGINAL: JP60038682 Showa

SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Unexamined Applications, Section: C, Sect. No. 400, Vol. 11, No. 3, P. 38 (19870129)

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: (4) B01D013-00

SECONDARY: (4) A61M001-18; (4) B01D013-04; (4) D01D005-00; (4) D01D005-24; (4) D01F006-76

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a polyether sulfone hollow yarn membrane excellent in the separability of a solute and water transmitting flow flux, by forming a uniform reticulated structure in a membrane wall and also providing fine pores having a specific size or more to inner and outer surfaces while setting the void ratio of a membrane as a whole to a specific range and the elongation thereof in a wet state to below a specific value.

CONSTITUTION: A raw spinning solution is prepared from polyether sulfone, a good solvent such as dimethylsulfoxide, a poor solvent such as cyclohexanol and a water-soluble polymer such as polyethylene glycol to be extruded from the outer ring part of a double tube nozzle and, at the same time, a core solution is emitted from the inner ring part to perform the spinning of a hollow yarn while the formed hollow yarn is guided to a coagulation bath through the open air and subsequently washed with water. By this method, a polyether sulfone porous hollow yarn membrane, wherein a uniform structure comprising a uniform reticulated structure having fine communicated pores is provided in a membrane wall and fine pores with a pore size of 0.05.mu.m or more are also provided in inner and outer surfaces and the void ratio of the membrane as a whole is 70-90% and the elongation thereof in a wet state is below 50%, is obtained.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-200806

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)9月5日

B 01 D 13/00

E-8014-4D

A 61 M 1/18

7720-4C

B 01 D 13/04

N-8314-4D

D 01 D 5/00

7028-4L

5/24

6791-4L

D 01 F 6/76

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ポリエーテルスルホン多孔中空糸膜およびその製造方法

⑮ 特 願 昭60-38682

⑯ 出 願 昭60(1985)3月1日

⑰ 発 明 者 長 谷 川 僚 三

岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国製造所内

⑱ 発 明 者 村 上 瑛 一

岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国製造所内

⑲ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑳ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリエーテルスルホン多孔中空糸膜  
およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) ポリエーテルスルホンから実質的に成る膜であつて、該膜が、その膜壁内部には連通した細孔を有する網目状組織からなる実質的な均一構造を有し、かつ外表面および内表面には0.05  $\mu$ 以上の細孔を有していること、膜全体の空隙率が70～90%であること、および該膜の湿潤状態における伸び度が50%未満であることを特徴とするポリエーテルスルホン多孔中空糸膜。

2) 該膜の水限外透過速度が600～10000 ml/m<sup>2</sup>・hr・mmHgの範囲内であつて、牛血清アルブミンを実質的に透過し得るものである特許請求の範囲第1項記載の多孔中空糸膜。

3) ポリエーテルスルホン、ポリエーテルスル

ホンの良溶媒、ポリエーテルスルホンの貧溶媒、および水溶性ポリマーから成る紡糸原液を調製し、二重管ノズルから内部に芯液を伴なつて押し出し、気体中を経た後凝固浴に導くか、あるいは直接、凝固浴に導くことにより凝固し、次いで洗浄することを特徴とするポリエーテルスルホン多孔中空糸膜の製造方法。

4) 該良溶媒が、ジメチルスルホキシドである特許請求の範囲第3項記載の多孔中空糸膜の製造方法。

5) 該貧溶媒が、ポリエーテルスルホンに対して親和性のある1価または2価アルコールから成る群から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第3項記載の多孔中空糸膜の製造方法。

6) 該1価または2価アルコールが、プロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールである特許請

求の範囲第5項の多孔中空糸膜の製造方法。

- 7) 以水溶性ポリマーが、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、およびポリビニルアルコールより成る群から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第3項記載の多孔中空糸膜の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、精密ろ過、限外ろ過等の水系溶液の濃縮、物質分離等の工業的操作、発酵ないし細胞培養等の生物工業的操作、および血液分離、人工肺等の医学的応用に適するポリエーテルスルホン多孔中空糸膜に関する。

#### (従来技術)

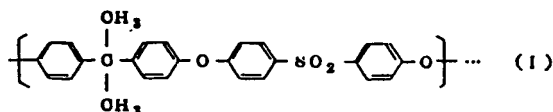
近年、微多孔膜は電子工業用の超純水の製造、紙パルプ排液等の工業排水処理、精糖工業等の分離精製、ろ過型人工腎臓、血液分離、血液アルブミン回収等の血液浄化、除菌や脱バイロジエン用の精密ろ過等の工業用ないし医療用の分離精製技術に利用されてきている。

密層を有し、膜中間層にマクロポイド(フィンガータイプ)を含む非対称膜構造のポリスルホン膜が限外ろ過等に応用されている。

特開昭55-106243号公報、特開昭57-35906号公報、および特開昭59-183761号公報では、微多孔膜構造を有した膜で溶液分離等に応用されている。

また、特開昭56-81521号公報では、ポリスルホン非対称膜を用いて蛋白質溶液分離が試みられている。

これらの先行技術の実施例に用いられているポリスルホンは(I)式の繰返単位の構造を有するものである。

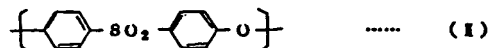


また、ポリスルホンには、ポリエーテルスルホンと称する(I)式の繰返単位の構造を有するものもある。

この様な目的のために、従来セルローズエステル系、ポリカーボネート系、ポリプロピレン系の微多孔膜が用いられている。多孔膜の製法としては、溶媒蒸発乾式法、マイクロ相分離湿式法、フィルム延伸法、添加剤抽出法、放射線照射後エッチング法等が公知である。しかしながら、ポリマー素材および微多孔膜構造とその安定性について、とくに透過性能機械的強度、耐熱性、耐溶剤性については必ずしも満足できるものではない。

かかる観点から、機械的強度、耐熱性、耐溶剤性においてすぐれた特性を具備するポリスルホン系の樹脂が注目され、その微多孔膜に関していくつかの技術が開示されている。

特公昭50-22508号公報および特公昭52-29712号公報がポリスルホン膜技術の源流であり、以降数多くの製膜利用技術が開示されている。すなわち、特開昭54-16381号公報、特開昭54-26283号公報、および特開昭54-143777号公報では、表面に紋



ポリエーテルスルホンは、機械的強度、耐熱性、耐化学薬品性も(I)式のポリスルホンと同等であり、極性溶媒に溶解するので湿式製膜、湿式紡糸等の加工手段で透過性微多孔膜をつくることができる。しかしながら、具体的にポリエーテルスルホンを使用した膜の技術的开示は少なく特開昭54-16378号公報、特開昭54-143777号公報、特開昭55-106243号公報、特開昭56-99422号公報、特開昭56-86941号公報、特開昭59-112027号公報等に止まる。(I)式のポリスルホンおよび(I)式のポリエーテルスルホンに関して、上述した開示例の平膜および中空糸膜は、限外ろ過膜、精密ろ過膜および気体分離用支持膜等に多岐にわたって使用されるものである。しかしながら、それらは分離すべき溶質の分離性および溶媒ないし溶媒(一般に水)の透過流量においても必ずし

も満足のものではない。

#### (発明の目的)

かかる状況に鑑み、ポリエーテルスルホンの優れた特性を活かし、均一構造の多孔膜をうること、および親水性を賦与して工業用および医療用として有益な中空糸膜を得ることを目的とし、鋭意研究し、本発明を完成するに至った。

#### (発明の構成)

すなわち本発明は、ポリエーテルスルホンから実質的に成る膜であつて、該膜が、その膜壁内部には連通した細孔を有する網目状組織からなる実質的な均一構造を有し、かつ外表面および内表面には $0.05\mu$ 以上の細孔を有していること、膜全体の空隙率が70～90%であること、および該膜の湿潤状態における伸度が50%未満であることを特徴とするポリエーテルスルホン多孔中空糸膜であり、好ましくは該多孔中空糸膜の水限外通過速度が $600 \sim 10000 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ の範囲

ましい。

本発明の膜の特徴は、該膜壁内部が連通した細孔を有する網目状組織からなる実質的な均一構造を有し、かつ該膜の外表面および内表面には $0.05\mu$ 以上の細孔を有していることである。第1図(a)に本発明の多孔中空糸膜の一例の走査型電子顕微鏡による横断断面写真および(b)にその拡大写真を示す。断面構造として膜壁内部が実質上均一な網目状組織となつていて、従来の非対称膜にみられるフィンガータイプ等のマクロポイドや、傾斜型の非対称網組織は認められない。かかる網目状組織の目目は $0.05 \sim 5\mu$ の範囲にあることが望ましい。また、第2図(a)に本発明の多孔中空糸膜の外表面写真を、第2図(b)に内表面写真を例示する。何れも $0.05\mu$ 以上の細孔を有している。さらに詳しくは外表面の細孔径が $0.05 \sim 5\mu$ 、内表面の細孔径が $0.05 \sim 5\mu$ の範囲にあることが好ましい。

内であつて、牛血清アルブミンを実質的に透過し得るものである。

さらに本発明は、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルスルホンの良溶媒、ポリエーテルスルホンの真溶媒、および水溶性ポリマーから成る紡糸原液を調製し、二重管ノズルから内部に芯液を伴つて押し出し、気体中を送った後凝固浴に導くか、あるいは直接、凝固浴に導くことにより凝固し、次いで洗浄することを特徴とするポリエーテルスルホン多孔中空糸膜の製造方法である。

以下、本発明について詳細に説明する。

すなわち、本発明のポリエーテルスルホンは、前述(I)式の繰返単位を有するものであり、通常分子量 $20000 \sim 40000$ のポリマーが使用しやすい。ポリエーテルスルホンが実質的な膜としては、20重量%程度まで異種のポリマーや添加物等を含んでいてもよくその場合には膜の物性、構造が本質的にポリエーテルスルホン単独膜と変わらないことが望

本発明の膜の溶質透過性は、表面近傍の構造と膜全体の構造と相まつて律せられている。表面近傍で大分子溶物の分画がなされる場合と、膜全体として微粒子、細胞等の阻止がなされる場合がある。また、膜全体の連通細孔網目状組織により、溶液ないし溶媒、例えば水の高速透過を具現できるものである。

さらに、本発明の微孔中空糸膜は、膜全体の空隙率が70～90%であることを特徴とする。空隙率はポリエーテルスルホンの密度 $1.37 \text{ g} / \text{cm}^3$ を用いて下式で求める。

$$\text{空隙率}(\%) = \left\{ 1 - \frac{\text{膜の重量}(\text{g}) / 1.37(\text{g} / \text{cm}^3)}{\text{膜の体積}(\text{cm}^3)} \right\} \times 100$$

空隙率が90%を超えると膜が弱く、また70%未満では全体が密になり過ぎ、膜特性が劣る。

因えて、本発明の微孔中空糸膜は、引張試験機による水で湿潤した状態での伸度が50%未満、さらに好ましくは30%未満である。

これは本発明の均一網目状構造のために、比較的硬い膜が生成していることを示す。ポリエーテルスルホンの非晶性組織が網目の骨格をなしているので、セルロースアセテート系の多孔膜中空糸の数の伸度よりは高い。本発明の中空糸膜は粘り強さももっているのが特徴である。かかる伸度の下限としては、好ましくは10%、さらに好ましくは15%である。

このような膜構造をもつ本発明の多孔中空糸膜の水限外透過速度は600~10000 ml/m<sup>2</sup>・hr・mmHgの範囲内、分子量66000の牛血清アルブミンを実質的に透過するものである。水および溶液の限外透過速度は中空糸膜ミニモジュール(膜面積約200cm<sup>2</sup>)を用いて、0~100 mmHgの圧力で回収率30~50%の透過測定により求める。

限外透過速度600 ml/m<sup>2</sup>・hr・mmHg未満ではアルブミンが透過しない場合があり、一方10000 ml/m<sup>2</sup>・hr・mmHgを超える膜では疎で稠

トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールが好ましい。

水溶性ポリマーとしては、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、およびポリビニルアルコールを用いることができる。

紡糸原液としては、ポリエーテルスルホン10~35重量(以下wt%と記す)%、良溶媒30~60 wt%、貧溶媒5~40 wt%、および水溶性高分子5~20 wt%の含有量で各々を含有することが望ましい。ポリマー濃度は原液の粘度および膜特性から上記範囲で適宜選べるが、10 wt%未満で薄すぎると原液粘度が低く紡糸困難となり、また35 wt%を超えて高くなりすぎると膜が緻密となり膜特性が劣る。貧溶媒の最大添加量はその種類によつて異なり、影響作用の大きいシクロヘキサノール、トリエチレングリコールでは約30 wt%以下、他の1価または2価アルコールでは20 wt%以下が好ましい。一般に最大添加量に近い程多孔性がよく発現する。

い構造となつて実用性に乏しい。好ましくは800~6000 ml/m<sup>2</sup>・hr・mmHgである。アルブミンを実質上透過するということは、下式で示す溶質透過率80(%)が、80%以上、好ましくは90%以上を意味する。

$$80(\%) = \frac{\text{原液の溶質濃度}}{(\text{原液入時の濃度}) + (\text{原液出時の濃度})} \times 200$$

本発明の中空糸膜製造におけるポリエーテルスルホンの良溶媒としては、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、およびε-カプロラクトシ等が用いられるが、マクロポイドを含まないほぼ均質な膜を形成するにはジメチルスルホキシドが好ましい。

ポリエーテルスルホンの貧溶媒としては、ポリエーテルスルホンに対して親和性のある1価または2価アルコールを用いることができる。その中でプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール、ジエチレングリコール

さらに水溶性ポリマーは10 wt%前後添加して、原液組成全体から残りを溶媒として定める。水溶性ポリマー量が多いと原液粘度が上つて紡糸しやすい反面、室温にて固化したり、加温しても完全に溶解しない場合もある。

加温溶解、脱泡した原液を二重管ノズルの外環部から押し出し、同時に内環部から芯液を吐出して中空糸の形状に紡糸する。吐出した糸状物は気体中をへるかまたは直接凝固浴に導き、凝固して中空糸膜となす。次いで洗浄浴にて溶媒、添加剤、場合によつては芯液を除去して本発明の中空糸膜を得る。さらに公知の方法により芯液除去や中空糸膜のグリセリン付着乾燥を行うことができる。

該凝固浴には、水やアルコールを用いることができる。また芯液には溶媒ないし添加剤を加えると変性性が向上する場合もある。何れにしても、少なくとも1つの表面には0.05 μm以上の微孔を有するためには、溶媒や添加

剤の含量が多い方が好ましい。洗浄浴には一般に水を用いる。

中空糸膜の寸法は適宜設計しうるが、内径10~2000 $\mu$ 、膜厚5~500 $\mu$ が好ましい。

#### (発明の効果)

本発明の多孔中空糸膜は連通した細孔を有する実質上均一な網目状組織を膜内部全体に有し、内外表面にも0.05 $\mu$ 以上の細孔が明孔しているので、溶質および溶液、溶媒、水の透過性が高い。すなわち、蛋白質分画膜、蛋白質のような高分子量物質溶媒と懸濁粒子、たとえば血球細胞とを分離する精密ろ過膜として応用できるものである。さらに多孔隔膜や支持体膜としても使用できる。ポリエーテルスルホンは熱的に安定であり熱減価が可能である。特に該中空糸が湿潤時50%未満の比較的大きい伸度を有し、伸縮性があることから該中空糸が破損しにくく、製造時や種々の分離器に組込む際の取扱いが容易であつてさらに熱減価時等の熱応力を受けた場合も安

定である。

また、水溶性ポリマーの添加は洗浄後も膜の親水性維持に役立つている。よつて、本発明の膜は食品工業、製薬工業、血漿分離、分画膜として医療に有用である。さらに細胞培養用隔膜(分離、恒体も兼ねうる)としても応用できる。また、気体の分離及びろ過洗浄にも用いることができる。

以下実施例を用いて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

ポリエーテルスルホン(以下PESと略す)にIOI社製(住友化学段)のVictrax(登録商標)4800P(旧グレード名300P)を用い、ポリエチレングリコールに日本油脂製のPEG20000を用いて、PES18wt%(全量に対する重量%)、PEG20000;10wt%、ジクロヘキサノール29wt%およびジメチルスルホキシド(以下DMSOと略す)

43wt%からなる紡糸原液を加温溶解して調製した。芯液にPEG400/メタノール/水(10/1/1)混合溶液を用い中空糸紡糸を行ない、大気中を1cm進してDMSO/メタノール/水(60/20/20)混合溶液からなる凝固浴に導き、次いで水洗浴にて洗浄して中空糸膜を得た。中空糸膜は外径550 $\mu$ 、内径350 $\mu$ であり、内径面及び外径面の最大孔径が各々5 $\mu$ 、0.5 $\mu$ であり、また各々の平均孔径が1 $\mu$ 、0.2 $\mu$ であつた。またその空隙率は79%、湿潤強度は0.21g/de、伸度は23%であつた。膜性能を第1表に示すが牛血清蛋白質であるアルブミンとグロブリンを分離できる画期的な性能を有する優れたものである。

実施例	溶質透過率80(%)		水以外透過速度 $\frac{ml}{cm^2 \cdot hr \cdot mmHg}$
	アルブミン 66000	グロブリン 160000	
1	91	5	1520

表 1

実施例 2

PES17wt%、PEU20000;11wt%、シクロヘキサノール29wt%、DMSO43wt%から成る紡糸原液を用い、凝固浴にDMSO/メタノール/水(70/15/15)を用いて、他は実施例1と同様に紡糸して、空隙率78%、強度0.20g/dc、伸度20%の中空糸膜を得た。性能を第2表に示す。

実施例 3

PES16wt%、PEU20000;12wt%、トリエチレングリコール30wt%、DMSO43wt%から成る膜原液を用い、他は実施例2と同様に紡糸して、空隙率81%、強度0.19g/dc、伸度22%の中空糸膜を得た。性能を第2表に示すが、実施例2とともに優れた透過特性を有した。

第 2 表

実施例	水素透過速度 ml m <sup>2</sup> ・hr・mmHg	膜厚 mm	貯留透過率SO(%)		
			アルブミン 66000	グロブリン 160000	ブルーデキストラン 200000
2	1770		86	50	36
3	1290		95	87	40

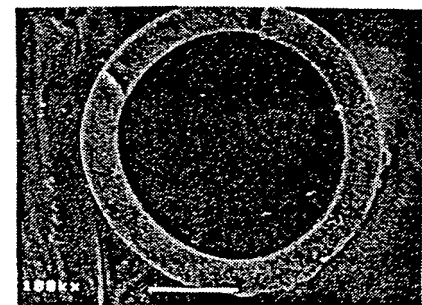
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のポリエーテルスルホン多孔中空糸膜の断面、第2図(a)はその外表面、および第2図(b)はその内表面の走査型電子顕微鏡写真である。

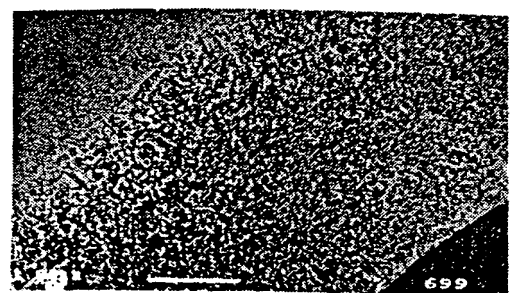
特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 前田 純 博

第 1 図



(a)



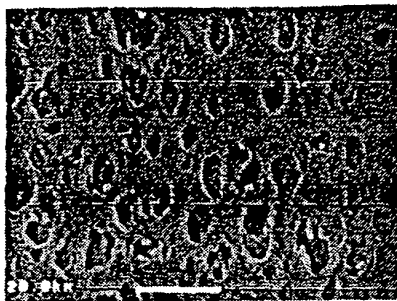
(b)

手続補正書(方式)

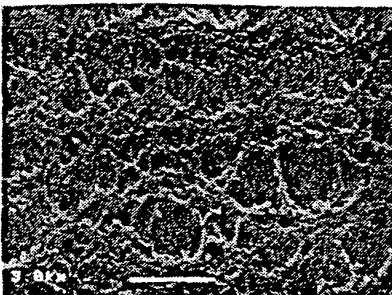
昭和60年 7月 27日

特許庁長官殿

第 2 図



(a)



(b)

1. 事件の表示

特 願 昭 60 - 38682 号

2. 発明の名称

ポリエーテルスルホン多孔中空系膜およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地

(300) 帝 人 株 式 会 社

代表者 岡 本 佐 四 郎

4. 代 理 人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

(飯 野 ビ ル)

帝 人 株 式 会 社 内

(7726) 弁理士 前 田 純 博

連絡先 (506) 4481



5. 補正命令の日付

昭和60年6月25日

6. 補正の対象

明細書における「図面の簡単な説明」の欄

7. 補正の内容

明細書第21頁第2行の「第1図は」を「第1図及び第2図は、本発明の中空状繊維の形状を例示したものである。即ち第1図は」と訂正する。

以 上